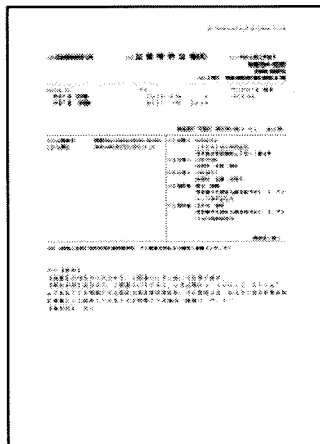


**JP2004083337A****Title:**

POROUS CARBON MATERIAL WITH LOW ASH CONTENT, ITS MANUFACTURING METHOD, AND ELECTRIC DOUBLE LAYER CAPACITOR

**Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide techniques to decrease the ash content in activated carbon to  $\leq 0.1$  mass%.

**SOLUTION:** The porous carbon material with a low ash content has  $\leq 0.1$  mass% ash content and 1,000 to 2,500 m<sup>2</sup>/g specific surface area. The electric double layer capacitor is produced by using the above carbon material as an electrode.

**Assignee:**

**JFE CHEMICAL CORP**

**Inventor:**

**NONAKA TOSHIHARU**  
**MOROTOMI HIDETOSHI**  
**MURAKAMI KAZUYUKI**  
**SAOTOME TOSHIO**

**Publication Date:** 2004-03-18

**Application Date:** 2002-08-27

**Cites:** 0

**Cited By:** 0

**Intl Class:** **C01B03108**; H01G009058

**US Class:**

**Field of Search:**



(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-83337

(P2004-83337A)

(43) 公開日 平成16年3月18日(2004.3.18)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

C 01 B 31/08

H 01 G 9/058

F I

C 01 B 31/08

A

H 01 G 9/00

3 0 1 A

テーマコード (参考)

4 G 1 4 6

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2002-246495 (P2002-246495)

(22) 出願日 平成14年8月27日 (2002.8.27)

(71) 出願人 591067794

J F E ケミカル株式会社

東京都台東区蔵前二丁目17番4号

(74) 代理人 100077698

弁理士 吉田 勝広

(74) 代理人 100098707

弁理士 近藤 利英子

(72) 発明者 野中 俊晴

東京都千代田区九段北四丁目1-3 アド

ケムコ株式会社内

(72) 発明者 五月女 敏男

東京都千代田区九段北四丁目1-3 アド

ケムコ株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低灰分多孔質炭素材料、その製造方法および電気二重層コンデンサー

(57) 【要約】

【課題】 活性炭中の灰分を0.1質量%以下に減じる技術の提供。

【解決手段】 灰分が0.1質量%以下であり、比表面積が1,000～2,500 m<sup>2</sup>/gであることを特徴とする低灰分多孔質炭素材料、その製造方法、および上記の炭素材料を電極として使用してなることを特徴とする電気二重層コンデンサー。

【選択図】 なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

灰分が 0.1 質量% 以下であり、比表面積が  $1,000 \sim 2,500 \text{ m}^2 / \text{g}$  であることを特徴とする低灰分多孔質炭素材料。

**【請求項 2】**

原料である多孔質炭素材料を、水／アルコール混合溶媒中に分散させ、該分散液を真空脱気する第一の工程、上記分散液を超音波処理する第二の工程、該分散液を酸処理する第三の工程、および酸処理された分散液から固形分を分離し、分離された固形分を水洗する第四の工程を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の低灰分多孔質炭素材料の製造方法。

**【請求項 3】**

原料である多孔質炭素材料の灰分が  $2 \sim 20$  質量% であり、比表面積が  $1,000 \sim 2,500 \text{ m}^2 / \text{g}$  である請求項 2 に記載の低灰分多孔質炭素材料の製造方法。

**【請求項 4】**

請求項 1 に記載の低灰分多孔質炭素材料を電極として使用してなることを特徴とする電気二重層コンデンサー。

**【発明の詳細な説明】****【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、低灰分多孔質炭素材料、その製造方法および電気二重層コンデンサーに関する。

**【0002】****【従来の技術】**

炭素を賦活した比表面積の大きな炭素材料である、いわゆる活性炭を用いた電気二重層コンデンサーは、体積当たりの静電容量が高く、その実用化の目処が付き始めている。

**【0003】****【発明が解決しようとする課題】**

しかしながら、やしがらなどの天然素材やフェノール樹脂、ピッチ由来の炭素を賦活した活性炭中には原料に由来する金属成分が相当量存在する。また、賦活材として触媒（アルカリ化合物や塩化亜鉛など）を用いた場合、洗浄が不十分であると、アルカリ化合物や亜鉛化合物が残存するため、電気二重層コンデンサーの電極材料として用いた場合、充放電時にデンドライトが生成し、サイクル特性が劣化（静電容量の減少）する原因となる。従来、賦活後の活性炭について酸洗いを繰り返すことにより、該活性炭中の金属化合物を減らす方法が行われているが、活性炭の細孔の奥深くに存在する金属化合物は除去効率が低く、灰分として 0.1 質量% 以下に減じることが難しい。

従って本発明の目的は、賦活後の活性炭中の灰分を 0.1 質量% 以下に減じる技術を提供することである。

**【0004】****【課題を解決するための手段】**

上記目的は以下の本発明によって達成される。すなわち、本発明は、灰分が 0.1 質量% 以下であり、比表面積が  $1,000 \sim 2,500 \text{ m}^2 / \text{g}$  であることを特徴とする低灰分多孔質炭素材料（以下「低灰分活性炭」と称する）；賦活後の活性炭を、水／アルコール混合溶媒中に分散させ、該分散液を真空脱気する第一の工程、上記分散液を超音波処理する第二の工程、該分散液を酸処理する第三の工程、および酸処理された分散液から固形分を分離し、分離された固形分を水洗する第四の工程を含むことを特徴とする上記の低灰分活性炭の製造方法；賦活後の活性炭の灰分が  $2 \sim 20$  質量% であり、比表面積が  $1,000 \sim 2,500 \text{ m}^2 / \text{g}$  である上記の低灰分活性炭の製造方法；および上記の低灰分活性炭を電極として使用してなることを特徴とする電気二重層コンデンサーを提供する。

**【0005】**

本発明者らは、上記低灰分活性炭の製造方法により、賦活後の活性炭の灰分を 0.1 質量% に減じることができ、該低灰分活性炭を電気二重層コンデンサーの電極に使用した場合

10

20

30

40

50

、充放電時に生じるサイクル特性の劣化が顕著に抑制されることを見い出して本発明を完成した。

#### 【0006】

##### 【発明の実施の形態】

次に好ましい実施の形態を挙げて本発明をさらに詳しく説明する。

賦活後の活性炭中に存在する金属成分としては、Cu、Ni、Cr、Fe、Znなどの遷移金属の化合物やSiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などの酸化物がある。また、比表面積を上げるために賦活剤としてアルカリ化合物や塩化亜鉛などを使用すると、アルカリ化合物や塩化亜鉛の残存や反応容器からの溶出による汚染物により賦活後の灰分は該活性炭の2～20質量%まで増加する。この活性炭を洗浄不足で電気二重層コンデンサーの電極材料として使用した場合、上記金属化合物などがデンドライトとして析出し、上記活性炭の細孔閉塞による静電容量の低下やショートの原因（サイクル特性の劣化）となる。

10

#### 【0007】

本発明では、上記活性炭中の灰分を0.1質量%以下とし、かつ比表面積が1,000～2,500m<sup>2</sup>/gとしたものである。このような低灰分活性炭は電気二重層コンデンサーの電極材料に用いると、充放電時にデンドライトは生成せず、電気二重層コンデンサーのサイクル特性の劣化が著しく低く抑えられる。

#### 【0008】

上記低灰分活性炭において、その灰分が該活性炭の0.1質量%を超えると、上記の効果が得られず、サイクル特性試験（温度25℃、1,000時間充放電）後に、静電容量の減少率が10%を超えることになり、好ましくない。また、比表面積が1,000m<sup>2</sup>/g未満ではイオンが吸着するサイトが少なく、重量容量、体積容量共に低くなるなどの点で望ましくなく、一方、比表面積が2,500m<sup>2</sup>/gを超えると重量容量は高くなるが、電極嵩密度が上がらないため体積容量が低くなるなどの点で望ましくない。なお、上記「灰分」および「比表面積」は後記実施例に記載の方法で測定した値である。

20

#### 【0009】

上記本発明の低灰分活性炭は、前記従来公知の酸による洗浄方法では得られず、本発明の製造方法によって得られる。本発明の製造方法は、賦活後の活性炭を、水／アルコール混合溶媒中に分散させ、該分散液を真空脱気する第一の工程、上記分散液を超音波処理する第二の工程、該分散液を酸処理する第三の工程、および酸処理された分散液から固形分を分離し、分離された固形分を水洗する第四の工程を含むことを特徴とする。

30

#### 【0010】

本発明で使用する原料活性炭は、従来公知の方法で得られる活性炭であり、アルカリ化合物や塩化亜鉛などによる賦活処理を受けた活性炭であることが好ましい。このような原料活性炭は約2～20質量%の灰分を含んでおり、その比表面積は通常約1,000～2,500m<sup>2</sup>/gである。

#### 【0011】

前記第一の工程では、上記活性炭100質量部を約500～2000質量部の水／アルコール混合溶媒中に分散させ、該分散液を真空脱気する。水／アルコール混合溶媒を構成する水はイオン交換水が好ましい。

40

#### 【0012】

アルコールとしては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどの如く水を混和する低級アルコールが好ましい。水とアルコールの混合体積比は、水：アルコールが9.5：0.5～5：5の割合であることが好ましい。水の比率が大き過ぎると、原料活性炭の細孔内を十分に濡らせず、混合溶媒が細孔内の気体と置換することができず、一方、水の比率が小さ過ぎると原料活性炭の細孔内の灰分が混合溶媒中に抽出されにくいので好ましくない。

#### 【0013】

活性炭は、その比表面積が3,000m<sup>2</sup>/g近いものもあり、ミクロ～マクロまで細孔構造が発達している。一般に、活性炭はその大きな比表面積で有機分子をよく吸着するこ

50

とは知られており、水酸基を持つアルコール水溶液の場合、表面の極性サイトに対しては官能基（水酸基）側で吸着し、基底面のような非極性サイトに対してはパラフィン（アルキル基）側で吸着すると言われている（山辺ら 表面学会、2、41（1981））。

#### 【0014】

また、アルコール分子のパラフィン（アルキル基）側の大きい分子ほど活性炭に対する吸着量が多く、極性の大きさや水に対する溶媒和の相違などが原因として考えられている（真田ら、新版 活性炭 基礎と応用 p. 14）。このような炭素材料の性質から、石炭コークスのようなマクロ細孔（ $> 500 \text{ \AA}$ ）を持つ炭素材料の真密度を求める際には、水／ブタノール混合溶媒を用い、真空脱気を行い細孔中を完全に濡らす操作が行われている。

10

#### 【0015】

本発明によれば、以上の如き作用によって活性炭の細孔内が十分に濡らされ、細孔内に十分に混合溶媒が浸透する。活性炭の水／アルコール混合溶媒中における浸漬は、約0.5～10時間行い、その間は攪拌していてもよい。第一の工程における真空脱気は、前記攪拌中に行ってもよく、原料活性炭の細孔内に残っている気体をさらに十分に脱気して、細孔内をさらに水／アルコール混合溶媒で十分に濡らし、灰分の抽出を促進する。使用する真空度は約0.05～0.1MPaであり、原料活性炭の分散液から気泡の発生がなくなるまで、例えば、0.5～10時間行うことが好ましい。

#### 【0016】

本発明の方法における第二の工程である超音波処理は、前記第一の工程終了後に原料活性炭の分散液を常圧に戻して行う。分散液を超音波処理することにより、水／アルコール混合溶媒は、原料活性炭の細孔内にさらに十分に浸透し、細孔内の灰分を溶解し、また、細孔または原料の活性炭粒子表面から灰分を分離させる作用を有する。使用する超音波洗浄装置としては、例えば、投げ込み型超音波振動機などが挙げられる。このような超音波処理は、約0.5～10時間行うことが好ましい。

20

#### 【0017】

本発明の方法における第三の工程である酸処理は、前記超音波処理後の原料活性炭の分散液に、塩酸や硫酸などの酸を加えて分散液を酸性とし、十分に攪拌して超音波処理によって原料活性炭から分離した灰分を酸性溶液に溶解させる。酸の使用量は分散液のpHが約1～3になる量である。このように酸性にした原料活性炭の分散液を常温あるいは加温下に約0.5～10時間攪拌を行い、原料活性炭から分離した灰分を十分に溶解させる。

30

#### 【0018】

本発明の第四の工程では、上記酸処理の後に原料活性炭分散液を濾過し、濾過残である原料活性炭を水洗する。該水洗は、原料活性炭の濾過に引き続き中性の水を用いて、濾液が中性付近になるまで濾過洗浄することで行ってもよい。また、濾過ケーキを中性水中へ解膠し、これを濾過するという処理を繰り返して行ってもよい。水洗後に乾燥を行うことにより、灰分が0.1質量%以下であり、比表面積が $1,000 \sim 2,500 \text{ m}^2/\text{g}$ である本発明の低灰分活性炭が得られる。

#### 【0019】

以上のようにして得られた本発明の低灰分活性炭は、通常の方法に従って電気二重層コンデンサー分極性電極に加工して、この電極を用いて電気二重層コンデンサーとすることが出来る。従来の電気二重層コンデンサーの形態には、様々なタイプがあり、例えば、分極性電極一対がセパレーターを介して対向して配置され、ケース、封口板およびガスケットリングにより封口がハウジングされたコイン型；粉末活性炭、バインダおよび溶剤を混合したスラリーを塗工したアルミニウム箔一対を捲回し、これを円筒状アルミニウムケースにハウジングした構造を有する円筒型；フェノール樹脂などの樹脂に粉末活性炭を混合し、成形および炭化した炭素成形体を分極性電極とするバイポーラ構造を採用した角型などのタイプがある。

40

#### 【0020】

また、電解液についても様々である。例えば、30～50質量%の硫酸水溶液を使用する

50

水溶液系；プロピレンカーボネートなどの有機溶媒に、4級アンモニウム塩などの電解質を溶解した有機系などが挙げられる。前記本発明の低灰分活性炭を使用して、これら様々な形式の電気二重層コンデンサーの分極性電極を形成すると、より小型で且つ静電容量の大きな電気二重層コンデンサーを製造することができる。

【0021】

【実施例】

以下実施例および比較例を示すが、特に断りのない限り本発明は実施例に限定されるものではない。

なお、以下の実施例および比較例では、比表面積は、マイクロメリティック（株）社製の *Tristar 3000* を用い、77Kでの窒素吸着等温線よりBET法で比表面積を測定し、BJH法で細孔容積を計算した。また、金属化合物成分および灰分は、原料である賦活活性炭と、これを処理した活性炭を灰化（JIS M8812に準拠）後、塩酸に溶解、濾過し、濾液のICP分析を行って測定した。

【0022】

静電容量の測定は以下のようにして行った。活性炭：バインダー：導電材＝95：3：2の質量割合で混練後、圧延して電極シートを作成した。2枚の電極シートを図1のビーカーセル中において、0.8Mのテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート〔(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>〕／プロピレンカーボネート（PC）中に含浸した。25℃の恒温下において1mA/cm<sup>2</sup>の電流密度で2.5Vまで充放電を1,000時間行った。

【0023】

実施例1

コールタールピッチ由来の炭素材料100質量部と水酸化カリウム300質量部とを混合し、該混合物を800℃で1時間窒素気流下で賦活反応を行った。反応は管状炉で行い、ガラス管中にインコロイ製のボートに乗せた上記混合物を載せて行った（なお、上記混合物から得られた賦活活性炭は比表面積2,212m<sup>2</sup>/g、灰分8.4質量%であり、金属含有量は表1に示す通りであった）。上記混合物を冷却後、水／エタノール（水／エタノール＝80：20体積比）混合溶媒中（混合物／溶媒＝1／10（質量比））に浸漬および攪拌して分散液とした。この分散液を0.1MPaまで減圧して分散液から気泡が出てこなくなるまで真空脱気を行った。

【0024】

分散液を常圧に戻した後、該分散液を0.5時間超音波処理し、この分散液に48%硫酸を加えて分散液のpHを1として0.5時間攪拌を行い濾過した。濾過後、さらに水を流して洗浄水が中性になるまで水洗を行った。濾過ケーキを120℃で6時間熱風乾燥を行い、さらに150℃で3時間真空乾燥を行って本発明の低灰分活性炭を得た。該活性炭の比表面積は2,212m<sup>2</sup>/gであり、灰分は0.09質量%であった。前記の静電容量の測定方法により測定したところ、1,000時間充放電後の静電容量減少率は8%であった。

【0025】

実施例2

コールタールピッチ由来の炭素材料100質量部と水酸化カリウム300質量部とを混合し、該混合物を700℃で1時間窒素気流下で賦活反応を行った。反応は管状炉で行い、ガラス管中にインコロイ製のボートに乗せた上記混合物を載せて行った（なお、上記混合物から得られた賦活活性炭は比表面積1,723m<sup>2</sup>/g、灰分12.3質量%であり、金属含有量は表1に示す通りであった）。上記混合物を冷却後、水／エタノール（水／エタノール＝20：80体積比）混合溶媒中（混合物／溶媒＝1／10（質量比））に浸漬および攪拌して分散液とした。この分散液を0.1MPaまで減圧して分散液から気泡が出てこなくなるまで真空脱気を行った。

【0026】

分散液を常圧に戻した後、該分散液を0.5時間超音波処理し、この分散液に37%塩酸を加えて分散液のpHを1として30分間攪拌を行い濾過した。濾過後、さらに水を流し

10

20

30

40

50

て洗浄水が中性になるまで水洗を行った。濾過ケーキを120℃で6時間熱風乾燥を行い、さらに150℃で6時間真空乾燥を行って本発明の低灰分活性炭を得た。該活性炭の比表面積は1,725 m<sup>2</sup>/gであり、灰分は0.1質量%であった。前記の静電容量の測定方法により測定したところ、1,000時間充放電後の静電容量減少率は10%であった。

#### 【0027】

##### 比較例1

コールタールピッチ由来の炭素材料100質量部と水酸化カリウム300質量部とを混合し、該混合物を800℃で1時間窒素気流下で賦活反応を行った。反応は管状炉で行い、ガラス管中にインコロイ製のポートに乗せた上記混合物を載せて行った（なお、上記混合物から得られた賦活活性炭は比表面積2,051 m<sup>2</sup>/g、灰分12.1質量%であり、金属含有量は表1に示す通りであった）。上記混合物を冷却後、水中（混合物/水=1/10（質量比））に浸漬および攪拌して分散液とした。

#### 【0028】

この分散液に希塩酸を加えて分散液のpHを1として30分間攪拌を行い濾過した。濾過後、さらにイオン交換水を流して洗浄水が中性になるまで水洗を行った。濾過ケーキを120℃で6時間熱風乾燥を行い、さらに150℃で6時間真空乾燥を行って比較例の活性炭を得た。該活性炭の比表面積は2,198 m<sup>2</sup>/gであり、灰分は0.4質量%であった。前記の静電容量の測定方法により測定したところ、1,000時間充放電後の静電容量減少率は15%であった。

以上の実施例および比較例の賦活活性炭（処理前）と処理後の活性炭の金属含有量および灰分をそれぞれ表1および表2に示す。

#### 【0029】

表1 賦活活性炭（原料活性炭）の金属含有量

	Cu (ppm)	Ni (ppm)	Fe (ppm)	K (ppm)	Zn (ppm)	Al (ppm)
実施例1	< 0.5	< 5	< 5	40	< 0.5	< 5
実施例2	< 0.5	< 5	< 5	90	< 0.5	< 5
比較例1	< 0.5	< 5	35	920	6	6

表2 活性炭の灰分含有量

	灰分（質量%）	
	処理前	処理後
実施例1	8.4	0.09
実施例2	12.3	0.1
比較例1	12.1	0.4

#### 【0030】

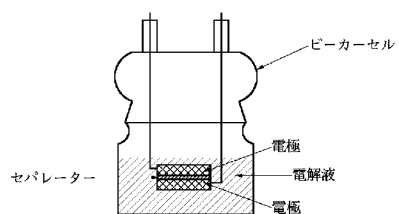
##### 【発明の効果】

本発明によれば、電気二重層コンデンサーの電極に使用した場合、充放電時の電極に劣化の一因となる金属化合物（灰分）を0.1質量％以下に減じた低灰分活性炭を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 静電容量の測定装置を説明する図。

【図1】





---

フロントページの続き

(72)発明者 村上 一幸

東京都千代田区九段北四丁目 1-3 アドケムコ株式会社内

(72)発明者 諸富 秀俊

東京都千代田区九段北四丁目 1-3 アドケムコ株式会社内

Fターム(参考) 4G146 AA06 AC09A AC09B AC10A AC10B AD23 BC27 BD10 CA01 CA16